

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## METHOD FOR VAPOR GROWTH OF GALLIUM NITRIDE COMPOUND SEMICONDUCTOR

Patent Number: JP63188932  
Publication date: 1988-08-04  
Inventor(s): MANABE KATSUhide; others: 04  
Applicant(s): TOYODA GOSEI CO LTD; others:  
Requested Patent: ☐ JP63188932  
Application: JP19870021119 19870131  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01L21/205; H01L33/00  
EC Classification:  
Equivalents: JP2631285B2

### Abstract

**PURPOSE:** To obtain a gallium nitride compound semiconductor thin film having high crystallinity by irradiating a sapphire substrate with ultraviolet rays or a laser beam.

**CONSTITUTION:** A mixed gas composed of a group of NH<sub>3</sub> and trimethylgallium and another group of trimethylaluminum and H<sub>2</sub> flows into a reaction chamber 20 through an opening 25a of a first reaction-gas pipe 25; another mixed gas composed of diethylzinc and H<sub>2</sub> flows into the reaction chamber 20 through an opening 26a of a second reaction-gas pipe 26. Because the reaction gas and the dopant gas are introduced into a reaction chamber 20a near a sapphire substrate 24 after being separated by the first reaction-gas pipe 25 and the second reaction-gas pipe 26, a good doping process is executed. When the reaction gas is blown toward the sapphire substrate 24, it is irradiated with ultraviolet rays; accordingly, the reaction is promoted; it is possible to execute a good crystal-growth process at a low temperature of 700-800 deg.C. In addition, if an angle of inclination theta of a susceptor 22 with reference to a direction X in which the reaction gas flows is inclined at 45 deg., a good crystal can be obtained.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2631285号

(45)発行日 平成9年(1997)7月16日

(24)登録日 平成9年(1997)4月25日

| (51)Int.Cl. <sup>4</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I            | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|--------|----------------|--------|
| H 0 1 L 21/205           |      |        | H 0 1 L 21/205 |        |
| C 2 3 C 16/44            |      |        | C 2 3 C 16/44  | A      |
| H 0 1 L 21/84            |      |        | H 0 1 L 33/00  | C      |
| 33/00                    |      |        | 21/84          |        |

発明の数1(全 8 頁)

|          |                  |          |   |
|----------|------------------|----------|---|
| (21)出願番号 | 特願昭62-21119      | (73)特許権者 | 999999999<br>豊田合成 株式会社<br>愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑<br>1番地 |
| (22)出願日  | 昭和62年(1987)1月31日 | (73)特許権者 | 999999999<br>名古屋大学長<br>愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし)          |
| (65)公開番号 | 特開昭63-188932     | (72)発明者  | 真部 勝英<br>愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑<br>1番地 豊田合成株式会社内        |
| (43)公開日  | 昭和63年(1988)8月4日  | (74)代理人  | 弁理士 藤谷 修  |
| 審判番号     | 平5-20470         | 合議体      |   |
|          |                  | 審判長      | 倉地 保幸   |
|          |                  | 審判官      | 石川 正幸   |
|          |                  | 審判官      | 真々田 忠博  |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】有機金属化合物ガスを用いてサファイア基板上に窒化ガリウム系化合物半導体薄膜 ( $Al_xGa_{1-x}N$ ;  $x=0$ を含む) を気相成長させる方法において、前記サファイア基板をAlを含む有機金属ガス、 $NH_3$ 及び $PH_3$ が少なくとも存在する雰囲気中で、AlNの単結晶が成長する温度より低い温度で短時間熱処理し、前記サファイア基板を加熱し、紫外線又はレーザ光線を前記サファイア基板に照射し、反応ガスを前記サファイア基板に導いて、AlNの単結晶が成長する温度より低い温度で前記熱処理されたサファイア基板上に窒化ガリウム系化合物半導体 ( $Al_xGa_{1-x}N$ ;  $x=0$ を含む) 薄膜を気相成長させることを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法。

【請求項2】前記窒化ガリウム系化合物半導体 ( $Al_xGa_{1-x}N$ ;  $x=0$ を含む) 薄膜を気相成長させる温度は、700

～800℃であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性を改善した気相成長方法に関する。

【従来技術】

従来、有機金属化合物気相成長法(以下「MOVPE」と記す)を用いて、窒化ガリウム系化合物半導体 ( $Al_xGa_{1-x}N$ ;  $x=0$ を含む) 薄膜をサファイア基板上に気相成長させることが研究されている。

この方法は、第5図に示すような気相成長装置を用いて実施される。その気相成長装置において、石英反応管7にはマニホールド6が接続されており、そのマニホー

R007407

ンド6には、 $\text{NH}_3$ の供給系統Aと $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ の供給系統Bと、有機金属化合物ガスのトリメチルガリウム（以下「TMG」と記す）の供給系統Cと、有機金属化合物ガスのトリメチルアルミニウム（以下「TMA」と記す）の供給系統Dと、ドーピング元素を含む反応ガス（以下単に「ドーパントガス」という）であるジエチル亜鉛（以下「DEZ」と記す）の供給系統Eとが接続されている。また、石英反応管7の中には、高周波加熱用グラファイトサセプタ9が配設されており、そのサセプタ9上にはサファイア基板10が載置されており、そのサファイア基板10は、高周波コイル8により950℃～1050℃に加熱される。各反応ガス及びキャリアガスは各供給系統からマニホールド6で混合され、その混合ガスが石英反応管7に導かれサファイア基板10に吹き付けられることによりサファイア基板10上に $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の薄膜が成長する。

そして、各有機金属化合物ガスの混合比を変化させることにより、組成比を変化させたり、亜鉛をドーピングしてI型の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の薄膜を形成することができる。

#### 【発明が解決しようとする問題点】

このように従来の装置では、950℃～1050℃の高温に加熱して結晶成長させるため、結晶性が良くなかったり、TMG、TMA等の有機金属化合物ガスが分解してカーボン状のすすが発生し、これが結晶中に取り込まれる等の問題があった。

本発明は、上記の問題点を解決するために成されたものであり、その目的とするところは、低温での結晶成長を可能とすることにより結晶性の高い $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の薄膜を得ることである。

#### 【問題点を解決するための手段】

上記問題点を解決するための発明の構成は、有機金属化合物ガスを用いてサファイア基板上に窒化ガリウム系化合物半導体薄膜（ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ； $x=0$ を含む）を気相成長させる方法において、

サファイア基板をAlを含む有機金属ガス、 $\text{NH}_3$ 及び $\text{H}_2$ が少なくとも存在する雰囲気中で、AlNの単結晶が成長する温度より低い温度で短時間熱処理し、

サファイア基板を加熱し、紫外線又はレーザ光線をサファイア基板に照射し、反応ガスをサファイア基板に導いて、AlNの単結晶が成長する温度より低い温度でそのサファイア基板上に窒化ガリウム系化合物半導体（ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ； $x=0$ を含む）薄膜を気相成長させることを特徴とする。

#### 【作用】

サファイア基板には紫外線又はレーザ光線が照射されているので、反応ガスの分解、反応が促進する。したがって、サファイア基板の温度を700～800℃の低温にしても結晶成長が可能となり、結晶性の高い窒化ガリウム系化合物半導体薄膜を形成することができた。

又、サファイア基板は、Alを含む有機金属ガス、 $\text{NH}_3$ 及び $\text{H}_2$ が少なくとも存在する雰囲気中で、AlNの単結晶

が成長する温度より低い温度で短時間熱処理される。

#### 【実施例】

以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。第1図は本発明の具体的な一実施例に係る気相成長装置の構成を示した断面図である。円形の石英反応管21で囲われた反応室20では、サセプタ22が操作棒23に支持されており、そのサセプタ22は操作棒23によって位置の調整が行われる。また、サセプタ22の主面にはサファイア基板24が配設されている。尚、8は高周波コイルであり、サファイア基板24を加熱するためのものである。また、43は出力0.1～8KW、波長184.9nmの紫外線を放射する水銀灯であり、放射された紫外線はサファイア基板24の主面24aに照射される。

一方、反応室20のガスの流入側には、第1反応ガス管25と第2反応ガス管26とが配設されている。第1反応ガス管25は第2反応ガス管26と同心状に、第2反応ガス管26の内部に配設されている。その第1反応ガス管25は第1マニホールド27に接続され、第2反応ガス管26は第2マニホールド28に接続されている。そして、第1マニホールド27には $\text{NH}_3$ の供給系統Hとキャリアガスの供給系統IとTMGの供給系統JとTMAの供給系統Kとが接続され、第2マニホールド28にはキャリアガスの供給系統LとDEZの供給系統Mとが接続されている。

また、反応室20には、断面が半円弧状で筒状をした補助管40が配設されている。その補助管40は第2図に示すように底部40aと40bが石英反応管21の管壁21aに当接し、管壁21aにより支持されている。補助管40はサセプタ22の載置されている反応室20の上部を覆っている。そして、側板41を取り外し、補助管40を石英反応管21の管壁21a上をスライドさせて、取り外したり反応室20に設置したりすることができる。

このような装置構成により、第1反応ガス管25の開口部25aから、 $\text{NH}_3$ とTMGとTMAと $\text{H}_2$ との混合ガスが反応室20に流出し、第2反応ガス管26の開口部26aから、DEZと $\text{H}_2$ との混合ガスが反応室20に流出する。

N型の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜を形成する場合には、第1反応ガス管25だけから混合ガスを流出させれば良く、I型の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜を形成する場合には、第1反応ガス管25と第2反応ガス管26とからそれぞれの混合ガスを流出させれば良い。I型の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜を形成する場合には、ドーパントガスであるDEZは第1反応ガス管25から流出する反応ガスとサファイア基板24の底辺の反応室20aで初めて混合されることになる。そして、DEZはサファイア基板24に吹き付けられ熱分解し、ドーパント元素は成長する $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ にドーピングされて、I型の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ が得られる。この場合、第1反応ガス管25と第2反応ガス管26とで分離して、反応ガスとドーパントガスがサファイア基板24の付近の反応室25aまで導かれるので、従来装置で生じるガスの導入管におけるDEZとTMG又はTMAとの反応が抑制されるため、良好なドーピングが行われ

る。

サファイア基板24に吹き付けられる反応ガスはサファイア基板24に吹き付けられるとき、紫外線を照射されているので反応が促進し、700～800℃の低温状態で良好な結晶成長が得られる。

尚、サセプタ22の反応ガスの流れる方向Xに対する傾斜角 $\theta$ は、45度に構成されている。このように傾斜させることにより、サセプタ22をガス流に対し直角に構成した場合に比べて良好な結晶が得られた。

又、開口部25a、26aとサファイア基板24との間隔は、10～60mmに制御棒23により調整されるのが望ましい。

又、上記の実施例では、第1反応管と第2反応管とを設けドーパントガスを他の反応ガスと混合することなく、サファイア基板24の近辺まで導入しており、I型の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の結晶性が向上するが、この効果を生じさせなくても良い場合には、従来装置のように予めマニホールドでドーパントガスを他の反応ガスと混合した上で反応室に導き、傾斜したサファイア基板24の主面24aに吹き付けてもよい。

このような装置で、良質の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜を気相成長させることができる。補助管40にすすが付着した場合には、側板41を取り外して中の補助管40を取り出し、他の洗浄された補助管と交換すれば、直ちに次の結晶成長を行うことができる。

この気相成長装置で得られた $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ は、顕微鏡写真、X線のロッギングカーブ、フォトルミネッセンス測定により、従来の気相成長装置で成長したもの比べ、良質な結晶性を示すことが確認された。

次に本装置を用いて、第3図に示す構成の発光ダイオードを作成する方法について説明する。

まず、有機洗浄及び熱処理により洗浄した(0001)面を主面とする単結晶のサファイア基板24をサセプタ22に装着する。次に、反応室20内の圧力を5Torrに減圧し、水銀灯43を200Wで駆動した。その後、 $\text{H}_2$ を0.3/分で、第1反応ガス管25及び第2反応ガス管26から反応室20に流しながら温度1100℃でサファイア基板24を気相エッチングした。次に温度を900℃まで低下させて、第1反応ガス管25から $\text{H}_2$ を3/分、 $\text{NH}_3$ を2/分、TMAを $7 \times 10^{-6}$ モル/分で供給して1分間熱処理した。この熱処理によりAlNのバッファ層30が約0.7 $\mu\text{m}$ の厚さに形成された。1分経過した時にTMAの供給を停止して、サファイア基板24の温度を700℃に保持し、第1反応ガス管25から $\text{H}_2$ を2.5/分、 $\text{NH}_3$ を1.5/分、TMGを $1.7 \times 10^{-6}$ モル/分で60分間供給し、膜厚約7 $\mu\text{m}$ のN型のGaNから成るN層31を形成した。次に、そのサファイア基板24を反応室20から取り出し、ホットエッチング及びスパッタリング等により膜厚100Å程度の $\text{SiO}_2$ 膜32をパターン形成した。その後、このサファイア基板24を洗浄後、再度、サセプタ22に装着し、反応室20の圧力及び水銀灯43の出力を前と同一の状態とした。そして、前と同様に気

相エッチングした後、サファイア基板24の温度を700℃に保持し、第1反応ガス管25からは、 $\text{H}_2$ を2.5/分、 $\text{H}_2$ を1.5/分、TMGを $1.7 \times 10^{-6}$ モル/分供給し、第2反応ガス管26からは、DEZを $5 \times 10^{-6}$ モル/分で5分間供給して、I型のGaNから成るI層33を膜厚1.0 $\mu\text{m}$ に形成した。この時、GaNの露出している部分は、単結晶のI型のGaNが成長しI層33が得られるが、 $\text{SiO}_2$ 膜32の上には多結晶のGaNから成る導電層34が形成される。その後、反応室20からサファイア基板24を取り出し、I層33と導電層34の上にアルミニウム電極35、36を蒸着し、サファイア基板24を所定の大きさにカッティングして発光ダイオードを形成した。この場合、電極35はI層33の電極となり、電極36は導電層34と極めて薄い $\text{SiO}_2$ 膜32を介してN層31の電極となる。そして、I層33をN層31に対し正電位とすることにより、接合面から光が発光する。

また、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 系の発光ダイオードを形成するには、N層31とI層33とを形成する場合に、第1反応管25からTMAを所定割合で流せば良い。例えば、水銀灯43の出力を200Wとして、第1反応ガス管25からサファイア基板24の温度を800℃に保持し、 $\text{H}_2$ を3/分、 $\text{NH}_3$ を2/分、TMAを $7.2 \times 10^{-6}$ モル/分、TMGを $1.7 \times 10^{-6}$ モル/分で供給し、第2反応ガス管26からDEZを $5 \times 10^{-6}$ モル/分で供給することにより、 $X=0.3$ のI型の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 系半導体薄膜が得られる。

また、第1図の装置の他、第4図に示す装置で気相成長させることもできる。その装置において、50は角型のチャンバーであり、内部にサセプタ22が配設されており、その下部にはヒータ52が配設されている。また、サセプタ22にはサファイア基板24が載置されており、その上方には、ガス導入管51が導かれている。このガス導入管51には、必要な反応ガスを混合したガスが導かれる。また、チャンバー50の上方には窓54が設けられており、その窓54を介してエキシマレーザ発振装置53から放射されたレーザ光線がサファイア基板24の主面24aに垂直に照射されている。

このように、レーザ光線にエキシマレーザを用いても、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 系化合物半導体の低温での結晶成長を促進させることができ、結晶性の高い薄膜が得られる。

#### 【発明の効果】

本発明はサファイア基板をAlを含む有機金属ガス、 $\text{NH}_3$ 及び $\text{PH}_3$ が少なくとも存在する雰囲気中で、AlNの単結晶が成長する温度より低い温度で短時間熱処理し、その後、サファイア基板を加熱し、紫外線又はレーザ光線をサファイア基板に照射し、AlNの単結晶が成長する温度より低い温度でそのサファイア基板上に窒化ガリウム系化合物半導体( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ;  $X=0$ を含む)薄膜を気相成長させている。よって、単結晶が成長する温度よりも低い温度で形成されたAlNをバッファ層としており、そのバッファ層上に成長する窒化ガリウム系化合物半導体の

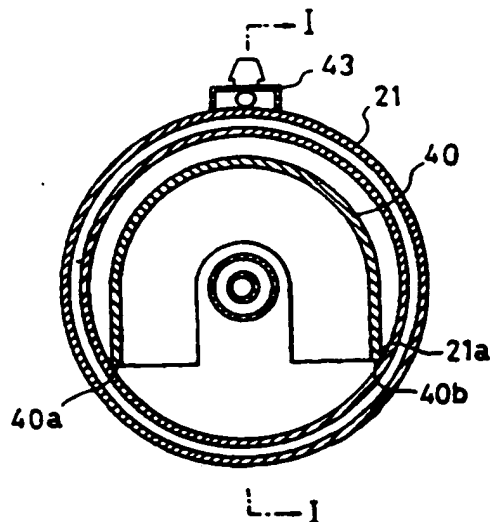
結晶性が向上した。また、紫外線又はレーザー光線の照射により、窒化ガリウム系化合物半導体の成長温度を低温にすることができるので、AlNが単結晶化することがないため、窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性が向上した。

【図面の簡単な説明】

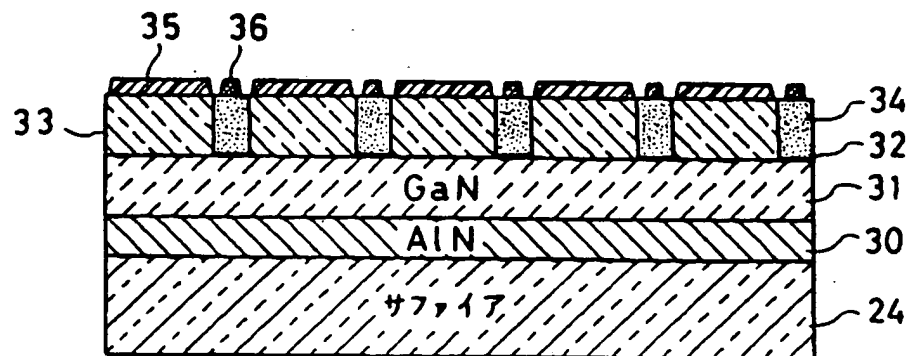
第1図は本発明の具体的な一実施例に係る気相成長方法を実施するための装置の構成を示した構成図。第2図はその装置の反応室の断面図。第3図はその装置で製造される発光ダイオードの構成を示した構成図。第4図は他の気相成長装置の構成を示した構成図。第5図は従来の気相成長装置の構成を示した構成図である。

7……石英反応管、8……高周波コイル、9……サセータ、10……サファイア基板、20……反応室、21……石英反応管、22……サセータ、23……制御棒、24……サファイア基板、25……第1反応ガス管、26……第2反応ガス管、27……第1マニホールド、28……第2マニホールド、30……バッファ層、31……N層、32……SiO<sub>2</sub>膜、33……I層、34……導電層、35、36……電極、40……補助管、42……側板、43……水銀灯、50……チャンパー、51……ガス導入管、52……ヒータ、53……エキシマレーザ発振装置、54……窓、H……NH<sub>3</sub>の供給系統、I……キャリアガスの供給系統、J……TMGの供給系統、K……TMAの供給系統、L……DEZの供給系統

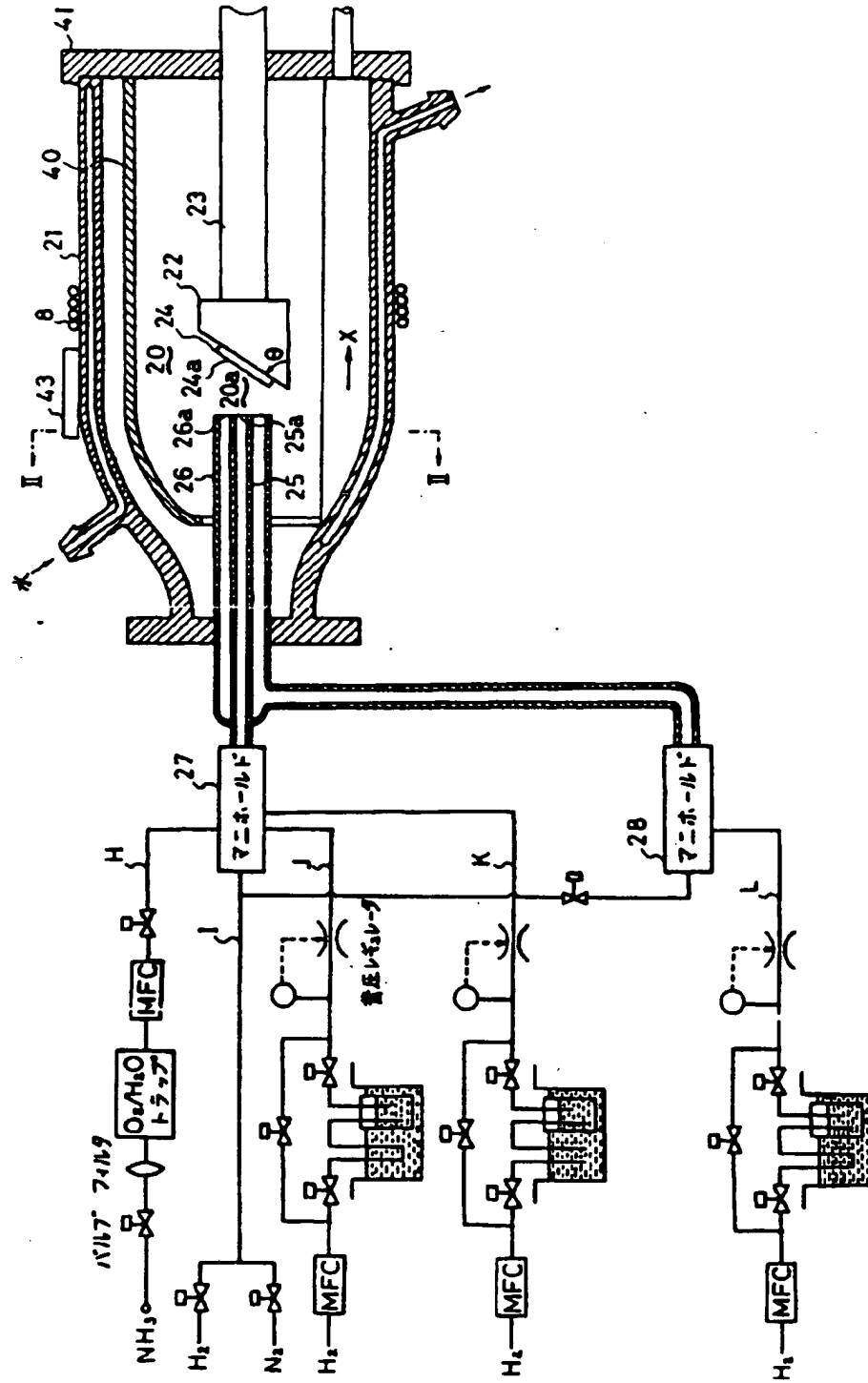
【第2図】



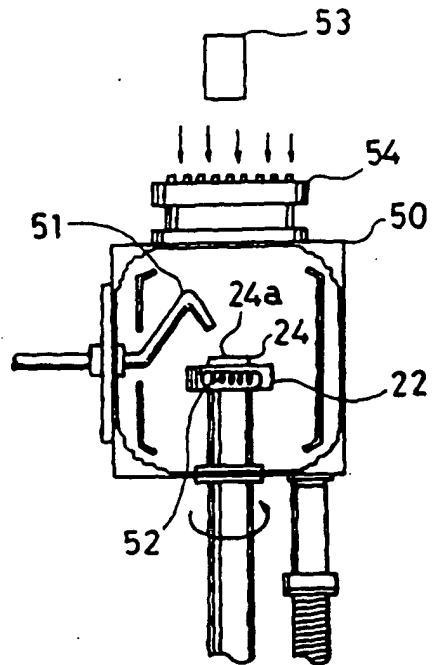
【第3図】



【第1圖】

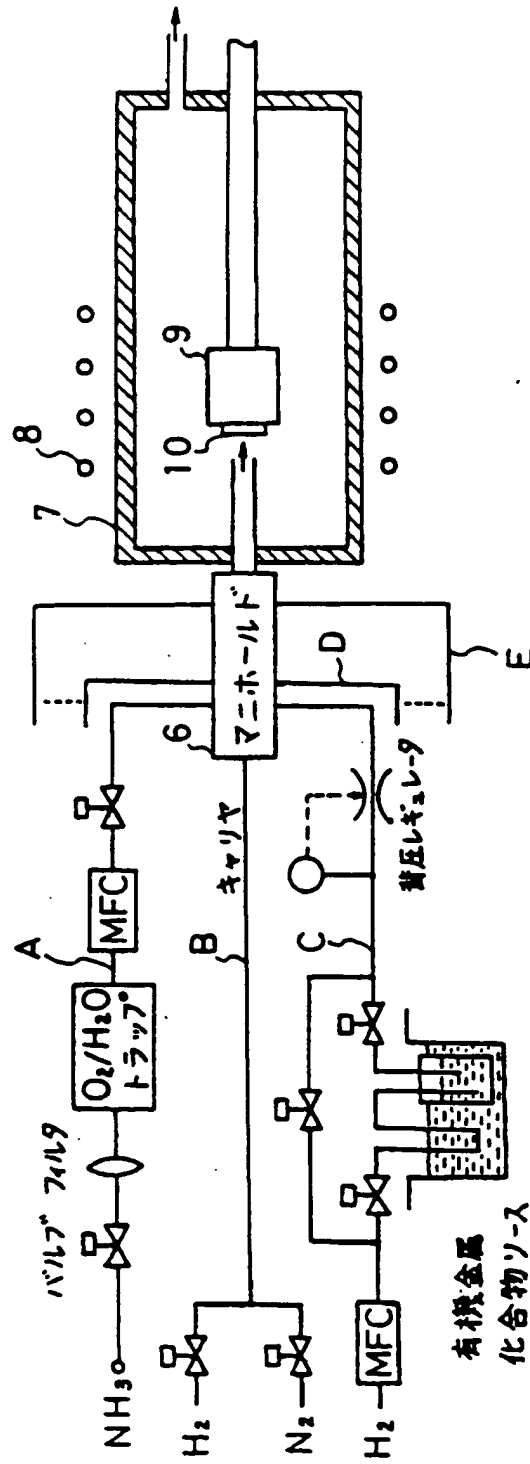


【第 4 図】





【第 5 図】



## フロントページの続き

(72) 発明者 岡崎 伸夫  
愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑  
1 番地 豊田合成株式会社内  
(72) 発明者 赤崎 勇  
名古屋市千種区不老町 (番地なし) 名  
古屋大学内

(72) 発明者 平松 和政  
名古屋市千種区不老町 (番地なし) 名  
古屋大学内  
(72) 発明者 天野 浩  
名古屋市千種区不老町 (番地なし) 名  
古屋大学内

(56) 参考文献 特開 昭61-91977 ( J P , A )  
特開 昭60-173829 ( J P , A )